



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

51 Int. Cl.7:  
C 01 B 3/56

97 EP 0 840 708 B 1

10 DE 697 00 400 T 2

21	Deutsches Aktenzeichen:	697 00 400.7
86	PCT-Aktenzeichen:	PCT/FR97/00878
96	Europäisches Aktenzeichen:	97 925 101.4
87	PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 97/45363
86	PCT-Anmeldetag:	16. 5. 1997
87	Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	4. 12. 1997
97	Erstveröffentlichung durch das EPA:	13. 5. 1998
97	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	11. 8. 1999
47	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	23. 3. 2000

30 Unionspriorität:

9606516 24. 05. 1996 FR

73 Patentinhaber:

L'Air Liquide, S.A. pour l'Etude et l'Exploitation des  
Procédés Georges Claude, Paris, FR

74 Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

84 Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, NL

72 Erfinder:

BOMARD, Olivier, F-78280 Guyancourt, FR;  
JUTARD, Jerome, F-37520 La Riche, FR; MOREAU,  
Serge, F-78140 Velizy Villacoublay, FR; VIGOR,  
Xavier, F-75015 Paris, FR

50 VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON AUF WASSERSTOFF BASIERENDEN GASMISCHUNGEN MIT HILFE VON  
LITHIUM AUSGETAUSCHTEM X TYP-ZEOLITH

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 697 00 400 T 2

DE 697 00 400 T 2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Gasgemischen, die auf Wasserstoff basieren und mit verschiedenen Verunreinigungen einschließlich Kohlenmonoxid und mindestens einer weiteren Verunreinigung aus der Gruppe bestehend aus Kohlendioxid und linearen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten  $C_1$ - $C_8$ -Kohlenwasserstoffen verunreinigt sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht insbesondere die Verbesserung von konventionellen Wasserstoffabtrennungsverfahren vom PSA-Typ (Druckwechseladsorptionstyp), bei denen als Adsorptionsmittel Zeolithe verwendet werden.

In der Technik besteht großes Interesse an der Herstellung von hochreinem Wasserstoff, der in zahlreichen Syntheseverfahren, wie z.B. dem Hydrocracking, der Herstellung von Methanol und Oxoalkoholen und Isomerisierungsverfahren umfangreiche Anwendung findet.

Im Stand der Technik haben sich für die Trennung von Gasgemischen und insbesondere für die Herstellung von reinem Wasserstoff oder Sauerstoff aus mit verschiedenen Verunreinigungen kontaminierten Gasgemischen PSA-Verfahren als sehr wirksam erwiesen. Bei PSA-Verfahren nutzt man die Adsorptionsselektivität eines gegebenen Adsorptionsmittels für eine oder mehrere der kontaminierenden Substanzen des zu reinigenden Gasgemischs.

Die Wahl des Adsorptionsmittels ist mit Sorgfalt zu treffen: Sie hängt u.a. von der Beschaffenheit des zu behandelnden Gemischs ab. Die Wahl der Adsorptionsmittel erfolgt im allgemeinen je nach ihrem Adsorptions- und Desorptionsvermögen für eine bestimmte Verbindung. Bei PSA-Verfahren wird mit Druckzyklen gearbeitet. In einer ersten Phase gewährleistet die Adsorptionsmittelschüttung die Abtrennung von mindestens einem Bestandteil des Gemischs durch Adsorption dieses Bestandteils an der Adsorptionsmittelschüttung. In einer zweiten Phase wird das Adsorptionsmittel durch Absenkung des Drucks regeneriert. Bei jedem neuen

Zyklus ist daher eine wirksame und vollständige Desorption wesentlich, damit der regenerierte Zustand bei jedem neuen Zyklus identisch ist. Es liegt jedoch auf der Hand, daß das Vermögen zur Adsorption und anschließenden Desorption eines bestimmten Bestandteils eines Gasgemischs von den jeweiligen Betriebsbedingungen des vorgesehenen PSA-Verfahrens und insbesondere von den Temperatur- und Druckbedingungen abhängt.

Daher muß man zwischen PSA-Verfahren zur Herstellung von Sauerstoff, bei denen man im allgemeinen bei Adsorptionsdrücken unter  $5 \cdot 10^5$  Pa arbeitet, und PSA-Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff, bei denen Adsorptionsdrücke zwischen  $5 \cdot 10^5$  und  $70 \cdot 10^5$  Pa zur Anwendung kommen können, unterscheiden.

Da jedoch das zu reinigende Gemisch im allgemeinen mehr als eine Verunreinigung enthält, ist es wünschenswert, daß das Adsorptionsmittel nicht nur eine einzige, sondern mehrere dieser Verunreinigungen adsorbieren und anschließend desorbieren kann.

Das Adsorptionsprofil und die Adsorptionsselektivität für einen gegebenen Bestandteil werden jedoch häufig durch die Gegenwart anderer Verunreinigungen im Gasgemisch beeinflußt, beispielsweise aufgrund von eventueller Konkurrenz oder einer Vergiftung des Adsorptionsmittels.

Diese verschiedenen Gesichtspunkte zeugen von der Kompliziertheit des Problems der Optimierung von PSA-Verfahren durch Verbesserung des Adsorptionsmittels.

Neuere Untersuchungen ergaben, daß man im Fall von Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Methan und Argon oder Helium enthaltenden Gemischen die Leistung mit lithiumausgetauschten Zeolithen deutlich verbessern kann. Insbesondere geht aus den verschiedenen Forschungsarbeiten hervor, welche Auswahlkriterien bei der Wahl des Adsorptionsmittels zu berücksichtigen sind, nämlich dessen Stickstoffadsorptionsvermögen, dessen Stickstoff/Sauerstoff-Selektivität, dessen mechanische Festigkeit (es muß möglich sein, das Ad-

sorptionsmittel bis zu einer bestimmten Höhe zu packen, ohne daß es zerdrückt wird) und der verursachte Druckverlust, und dies natürlich im Fall von Gasgemischen, die sowohl Stickstoff als auch Sauerstoff enthalten, im Hinblick auf die Reinigung des Sauerstoffs.

Es sei beispielsweise auf die US-A-5,152,813 und US-A-5,258,058 sowie die Patentanmeldung EP-A-0.297.542 verwiesen, in denen die Verwendung von lithiumausgetauschten Zeolithen vom Typ X in PSA-Verfahren zur Herstellung von Sauerstoff beschrieben wird.

Die Lehre dieser Druckschriften ist jedoch nicht generell auf die Reinigung von Gasgemischen anwendbar, die Verunreinigungen vom Kohlenmonoxid-, Kohlendioxid- oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoff-Typ enthalten, durch deren Gegenwart das Stickstoffadsorptionsprofil des Zeolithen verändert wird. Diese Verunreinigungen sind jedoch in PSA-Anlagen zur Reinigung von Wasserstoff am häufigsten anzutreffen.

Des weiteren liegen die im angegebenen Stand der Technik angewandten Adsorptionsdrücke im allgemeinen weit unter 5·10<sup>5</sup> Pa und stimmen nicht mit den Drücken überein, die bei PSA-Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff im allgemeinen zur Anwendung kommen.

So wird in der US-A-3,430,418 in Bezug auf die Herstellung von Wasserstoff aus einem Gasgemisch, das auf Wasserstoff basiert und als Verunreinigungen CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O enthält, die Kombination von zwei Adsorptionsmitteltypen vorgeschlagen, wobei das erste Adsorptionsmittel, bei dem es sich um Aktivkohle handelt, die Entfernung von CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O gewährleistet und das zweite, bei dem es sich um einen calciumhaltigen Zeolithen vom Typ A handelt, die Entfernung des Stickstoffs und des Kohlenmonoxids ermöglicht. Zur Verbesserung der Leistung der PSA-Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff und insbesondere im Hinblick auf eine bessere Wasserstoffausbeute hat man bisher im wesentlichen mit der Zahl und Anordnung der parallel arbeitenden Adsorptionsmittelschüttungen experimentiert. Eine derartige Vorgehensweise wird

insbesondere in der US-A-4,381,189 und der FR-A-2,330,433 erläutert.

Die vorliegende Erfindung basiert auf der Entdeckung, daß die Vereinigung eines bestimmten Zeolithtyps mit mindestens einem zweiten Adsorptionsmittel vom Silicagel-, Aktivkohle- oder Vorfilterkohletyp die Entfernung von Verunreinigungen vom Typ Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und linearer, verzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe sowie Stickstoff aus einem wasserstoffhaltigen Gasgemisch unter beträchtlicher Verbesserung der Produktivität ermöglicht. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter Produktivität das Verhältnis von produziertem Wasserstoffvolumen, bestimmt unter normalen Temperatur- und Druckbedingungen, pro Stunde und pro Adsorptionsmittelvolumen oder -gewicht zu verstehen.

Gegenstand der Erfindung ist genauer ein Verfahren zur Abtrennung von in einem mit Kohlenmonoxid verunreinigten und mindestens eine weitere Verunreinigung aus der Gruppe bestehend aus Kohlendioxid und linearen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffen enthaltenden Gasgemisch enthaltenem Wasserstoff, bei dem man das zu reinigende Gasgemisch zur Entfernung von mindestens Kohlenmonoxid (CO) in einer Adsorptionszone mit mindestens:

- einem ersten, für mindestens Kohlendioxid und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe selektiven Adsorptionsmittel
- und einem zweiten Adsorptionsmittel, bei dem es sich um einen zu mindestens 80% mit Lithium ausgetauschten Zeolithen vom Faujasittyp mit einem Si/Al-Verhältnis unter 1,5 handelt, in Berührung bringt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus Gasgemischen, die auf Wasserstoff basieren und außerdem noch andere Verunreinigungen wie Kohlendioxid oder lineare, verzweigte oder cyclische, gesättigte oder

ungesättigte  $C_1$ - $C_8$ -Kohlenwasserstoffe vom Typ Methan, Ethan, Butan, Propan, Benzol, Toluol oder Xylol enthalten. Ebenso wird das im Gasgemisch möglicherweise vorhandene Stickstoffgas durch Adsorption an der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten, speziellen Adsorptionsmittelschüttung vom Wasserstoff abgetrennt. Vorteilhafterweise wird der möglicherweise in dem zu reinigenden Gasgemisch vorhandene Stickstoff mindestens teilweise und vorzugsweise größtenteils durch Adsorption an einer zwischen der Schüttung des ersten, für mindestens Kohlendioxid und  $C_1$ - $C_8$ -Kohlenwasserstoffe selektiven Adsorptionsmittels und der Schüttung des zweiten, hauptsächlich zur Entfernung von CO vorgesehenen Adsorptionsmittels ("sandwich"-artig) angeordneten dritten Adsorptionsmittelschüttung entfernt. Das Adsorptionsmittel für die dritte Schüttung wählt man vorzugsweise unter den Zeolithen, wie z.B. Zeolith 5A, aus.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Gasgemisch Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Stickstoff und Wasserstoff.

Als geeignete Gasgemische seien die Gasgemische aus katalytischen Crackern, Thermocrackern, katalytischen Reformern oder Hydrotreating-Anlagen genannt.

Wenn das zu reinigende Gasgemisch über 45% Wasserstoffgas erhält, so hat der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Wasserstoff eine Reinheit von mindestens 99,999%. Diese Reinheit kann jedoch je nach den angewandten Betriebsbedingungen und der eingesetzten Adsorptionsmittelmenge Werte bis 99,999999% oder mehr erreichen. Die Reinigung eines Gasgemischs mit einem Wasserstoffgasgehalt unter 45% ist insofern nicht wünschenswert, als eine zu große Adsorptionsmittelmenge und eine unangemessene Anlagengröße erforderlich wären, um eine annehmbare Reinheit zu erreichen. Selbstverständlich nimmt mit steigendem Wasserstoffanteil im Ausgangsgasgemisch die Reinheit des am Ausgang der Adsorptionszone gewonnenen Wasserstoffs zu. Es ist davon auszugehen, daß das

erfindungsgemäße Verfahren bei einem Wasserstoffanteil im zu behandelnden Gasgemisch von mindestens 70% die besten Ergebnisse liefert.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hält man die Adsorptionszone während des Inberührungbringens des zu reinigenden Gasgemischs mit dem ersten und dem zweiten Adsorptionsmittel im allgemeinen unter einem Druck zwischen  $5 \cdot 10^5$  und  $70 \cdot 10^5$  Pa. Höhere Drücke beeinträchtigen die Durchführung der Reinigung jedoch nicht. Aus Gründen der Energieeinsparung und wegen der hohen Kosten von druckfest ausgelegten Anlagen arbeitet man jedoch im allgemeinen nicht bei Drücken über  $70 \cdot 10^5$  Pa. Drücke unter  $5 \cdot 10^5$  Pa kommen für die Herstellung von Wasserstoff durch Adsorption der Verunreinigungen an einer Adsorptionsmittelschüttung aus Wirksamkeitsgründen im allgemeinen nicht zur Anwendung. Vorzugsweise hält man den in der Adsorptionszone herrschenden Druck bei einem Wert unter  $50 \cdot 10^5$  Pa, noch besser unter  $30 \cdot 10^5$  Pa. Des weiteren hält man den Druck in der Adsorptionszone vorzugsweise über  $5 \cdot 10^5$  Pa, bevorzugt über  $15 \cdot 10^5$  Pa.

Die Temperatur des in die Adsorptionszone eintretenden Gasgemischs ist nicht ausschlaggebend und wird im allgemeinen während der Phase der Adsorption der Verunreinigungen konstant gehalten. Diese Temperatur liegt während der Adsorption üblicherweise zwischen 0 und  $50^\circ\text{C}$  und vorzugsweise zwischen 30 und  $45^\circ\text{C}$ .

Das erste und das zweite Adsorptionsmittel sind in der Adsorptionszone so angeordnet, daß das Gasgemisch sie nacheinander durchläuft. Es hat sich herausgestellt, daß die Wirksamkeit der Trennung dadurch optimiert werden kann, daß man das für mindestens Kohlendioxid und  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Kohlenwasserstoffe selektive Adsorptionsmittel am Eingang der Adsorptionszone und das zur Entfernung von mindestens dem CO vorgesehene Adsorptionsmittel vom lithiumhaltigen Faujasittyp am Ausgang der Adsorptionszone anordnet.

Dieses Ergebnis läßt sich dadurch erklären, daß die Adsorptionswirksamkeit des Zeolithen vom Faujasit-  
typ ansteigt, nachdem die Verunreinigungen vom C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-  
Kohlenwasserstoff- und Kohlendioxidtyp vom ersten Ad-  
sorptionmittel aufgehalten worden sind.

Als für mindestens Kohlendioxid und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-  
Kohlenwasserstoffe selektives Adsorptionmittel kommen  
eine Aktivkohle, eine Vorfilterkohle, ein Silicagel  
oder ein Gemisch dieser verschiedenen Adsorptionmittel  
in beliebigen Verhältnissen in Betracht. Bei der Wahl  
eines derartigen Gemischs ordnet man die verschiedenen  
Bestandteile des Gemischs in der Adsorptionszone vor-  
zugsweise in Form von getrennten Schichten an, so daß  
das Gasgemisch nacheinander mit jeder der Schichten in  
Berührung kommt.

Bei den im Rahmen der vorliegenden Erfindung  
einsetzbaren Silicagelen handelt es sich um die in der  
Technik üblichen Gele. Diese Gele sind im Handel  
erhältlich, insbesondere von Solvay (Sorbead-Gele). Bei  
den Vorfilterkohlen handelt es sich um Aktivkohlen mit  
hoher Porosität und geringer Dichte. Die Aktivkohlen  
und Vorfilterkohlen werden beispielsweise von den  
Firmen Norit, Carbotech, Ceca, Pica oder Chemviron  
vertrieben.

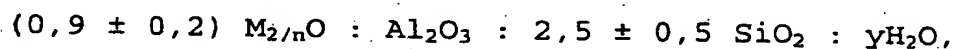
Bei dem zweiten Adsorptionmittel handelt es  
sich vorzugsweise um einen zu mindestens 80% mit  
Lithium ausgetauschten Zeolithen vom Faujasittyp.

Bei den Zeolithen handelt es sich um eine  
Gruppe von natürlichen oder synthetischen, hydratisier-  
ten metallischen Alumosilicaten mit größtenteils  
kristalliner Struktur. Die Zeolithe unterscheiden sich  
voneinander durch ihre chemische Zusammensetzung, ihre  
Kristallstruktur und ihre physikalischen Eigenschaften.  
Schematisch sind Zeolithkristalle aus einem Netzwerk  
von untereinander verknüpften SiO<sub>4</sub>- und AlO<sub>4</sub>-Tetraedern  
aufgebaut. Zur Gewährleistung der elektrischen  
Neutralität des Zeolithen ist eine bestimmte Zahl von  
Kationen, beispielsweise Alkali- und Erdalkalimetall-



kationen wie Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium, in das Kristallgitter eingelagert.

Die Zeolithe vom Faujasittyp, die in der Technik auch als Zeolith X bezeichnet werden, sind kristalline Zeolithe der Formel:



worin M für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht, n die Wertigkeit des Metalls M bedeutet und y je nach der Art von M und dem Hydratationsgrad des Zeolithen einen Wert zwischen 0 und 8 annimmt. Dieser spezielle Zeolithtyp wird in der US-A-2,882,244 beschrieben.

Erfindungsgemäß wählt man Zeolithe X mit einem Si/Al-Verhältnis unter 1,5. Vorzugsweise liegt das Verhältnis jedoch zwischen 1 und 1,2, wobei ein Wert von 1 ganz besonders zu empfehlen ist.

Die Zeolithe X sind im Handel erhältlich, insbesondere von den folgenden Firmen: Bayer, UOP, Ceca, Ueticon, Grace Davison oder Tosoh. Die von diesen Vertreibern angebotenen Zeolithe 13X eignen sich besonders gut als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von lithiumausgetauschten Zeolithen X, die sich zur erfindungsgemäßen Verwendung als Adsorptionsmittel eignen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch nicht auf die Verwendung von handelsüblichen Faujasiten beschränkt. So ist beispielsweise die Verwendung eines Zeolithen mit einer höheren oder geringeren Porosität als derzeit erhältliche technische Zeolithe X nicht ausgeschlossen.

Erfindungsgemäß kann man die Zeolithe in Form von kristallinen Pulvern oder Agglomeraten einsetzen. Die Zeolithagglomerate erhält man auf herkömmliche Art und Weise nach üblichen Agglomerationsverfahren. Zur Herstellung des agglomerierten Zeolithen kann man beispielsweise ein kristallines Zeolithpulver mit Wasser und einem Bindemittel (im allgemeinen in Pulverform) mischen und die Mischung dann auf Zeolithagglomerate, die als Agglomerationskeime fungieren, sprühen. Während des Aufsprühens werden die Zeolithagglomerate kontinuierlich um ihre eigene Achse gedreht. Dazu kann

man die Agglomerate in einen sich um die eigene Drehachse drehenden Reaktor einbringen, wobei die Drehachse vorzugsweise gegenüber der Vertikalen geneigt ist. Durch dieses Verfahren, das in der Technik  
 5 allgemein als "Schneeball"-Verfahren bezeichnet wird, erhält man ballförmige Agglomerate. Die so erhaltenen Agglomerate werden dann bei einer Temperatur zwischen etwa 500 und 700°C, vorzugsweise bei einer Temperatur um 600°C, gebrannt. Als Bindemittel kann der Fachmann  
 10 beispielsweise auf einen Ton, wie z.B. Kaolin, Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid, zurückgreifen. Der so erhaltene, bindemittelhaltige agglomerierte Zeolith kann zur Herstellung eines bindemittelfreien agglomerierten Zeolithen verwendet werden, welcher  
 15 ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann. Zur Umwandlung des Bindemittels in zeolithische Phase kann man die bindemittelhaltigen Zeolithagglomerate nachbrennen, wodurch man nach Kristallisation bindemittelfreie Zeolithagglomerate  
 20 erhält.

Erfindungsgemäß unterwirft man die als Adsorptionsmittel verwendbaren Zeolithe X einer Nachbehandlung zur Einführung von Lithiumkationen in das Kristallgitter. Dies geschieht durch Ionenaustausch,  
 25 wobei ein Teil der anfänglich im Zeolithen enthaltenen Kationen  $M^+$  durch Lithiumkationen ausgetauscht wird.

Die Kombination des oben beschriebenen ersten und zweiten Adsorptionsmittels ergibt eine Verbesserung bei der Reinigung des wasserstoffhaltigen Gasgemischs  
 30 und der Gesamtproduktivität, wenn es sich bei dem zweiten Adsorptionsmittel um einen zu mindestens 80% mit Lithium ausgetauschten Zeolithen vom Faujasit-X-Typ handelt.

Unter einem zu mindestens 80% mit Lithium ausgetauschten Zeolithen ist ein Zeolith zu verstehen, in dem mindestens 80% der  $AlO_2^-$ -Einheiten mit Lithiumkationen assoziiert sind.

Man kann ein beliebiges Verfahren des Standes der Technik anwenden, mit dem man zu einem zu

mindestens 80% mit Lithium ausgetauschten Zeolithen vom Faujasittyp gelangt.

Besonders bevorzugt sind zu mehr als 90% mit Lithium ausgetauschte Zeolithe vom Faujasittyp.

5 Vor ihrer Verwendung müssen die lithiumhaltigen Zeolithe aktiviert werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter Aktivierung eines Zeolithen dessen Dehydratisierung, d.h. die Entfernung des im Zeolithen enthaltenen Hydratationswassers, zu verstehen. Im all-  
10 gemeinen sorgt man dafür, daß der Partialdruck des Wassers in dem mit dem Zeolithen in Berührung kommenden Gas nach der Aktivierung unter etwa  $4 \cdot 10^4$  Pa und vorzugsweise  $1 \cdot 10^4$  Pa liegt. Die Verfahren zur Aktivierung von Zeolithen sind in der Technik bekannt. Bei einem  
15 Verfahren unterwirft man den Zeolithen einem Druck von etwa  $1 \cdot 10^4$  Pa bis  $1 \cdot 10^6$  Pa, wobei man einen Inertgasstrom durch die aus dem Zeolithen bestehende Adsorptionsmittelschüttung leitet und den Zeolithen mit einer Heizrate von etwa 0,1 bis 40°C pro Minute auf eine  
20 Temperatur zwischen 300 und 650°C erhitzt. Alternativ dazu kann man den Zeolithen aktivieren, indem man ihn unter einem Vakuum von etwa  $1 \cdot 10^4$  Pa oder weniger hält und ihn ohne Durchleiten von Inertgas auf eine Temperatur zwischen etwa 300 und 650°C erhitzt. Eine  
25 weitere Variante besteht in der Aktivierung des Zeolithen mit Hilfe von Mikrowellen, wie es in der US-A-4,322,394 beschrieben wird.

Zur Verwendung der Adsorptionsmittelschüttung kann man zunächst das erste und das zweite Adsorptions-  
30 mittel in einem beliebigen Gewichtsverhältnis kombinieren. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß ein Gewichtsverhältnis des ersten, für mindestens Kohlendioxid und  $C_1$ - $C_8$ -Kohlenwasserstoffe selektiven Adsorptionsmittels zum zweiten Adsorptionsmittel vom Zeolith-  
35 typ zwischen 10/90 und 85/15 im Hinblick auf die Wirksamkeit der Reinigung und der Gesamtproduktivität besonders vorteilhaft ist. Auf empirischem Wege wurde ein Idealverhältnis zwischen 50/50 und 80/20, vorzugsweise zwischen 60/40 und 80/20, ermittelt.

Zur kontinuierlichen Herstellung von Wasserstoff ordnet man bekanntlich eine bestimmte Zahl von Adsorptionsmittelschüttungen parallel an und unterwirft sie abwechselnd einem Adsorptionszyklus mit adiabatischer Verdichtung und einem Desorptionszyklus mit Entspannung.

Derartige Anlagen werden insbesondere bei PSA-Druckwechseladsorptionsverfahren eingesetzt. Bei dem Behandlungszyklus, dem jede Adsorptionsmittelschüttung unterworfen wird, geht man so vor, daß man:

a) ein auf Wasserstoff basierendes, zumindest mit Kohlenmonoxid verunreinigtes und mindestens eine weitere Verunreinigung aus der Gruppe bestehend aus Kohlendioxid und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffen enthaltendes Gasgemisch durch eine Adsorptionszone mit mindestens:

- einer ersten Adsorptionsmittelschüttung aus einem ersten, mindestens für Kohlendioxid und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe selektiven Adsorptionsmittel und
- einer zweiten Adsorptionsmittelschüttung aus einem zweiten Adsorptionsmittel, bei dem es sich um einen zu mindestens 80% mit Lithium ausgetauschten Zeolithen vom Faujasittyp mit einem Si/Al-Verhältnis unter 1,5 handelt, zur Entfernung von mindestens dem CO, führt;

b) das Kohlenmonoxid und die andere(n), an dem ersten und zweiten Adsorptionsmittel adsorbierte(n) Verunreinigung(en) desorbiert, indem man in der Adsorptionszone einen Druckgradienten einstellt und den Druck fortschreitend verringert und so das Kohlenmonoxid und die andere(n) Verunreinigung(en) über den Eingang der Adsorptionszone zurückgewinnt und

c) den Druck in der Adsorptionszone durch Einleiten eines Stroms von reinem Wasserstoff über den Ausgang der Adsorptionszone wieder erhöht.

Somit wird jede Adsorptionsmittelschüttung einem Behandlungszyklus unterworfen, der aus einer ersten Phase der Wasserstoffherstellung, einer zweiten Phase der Entspannung und einer dritten Phase der Wiederverdichtung besteht.

Es liegt auf der Hand, daß man durch Einstellung der Betriebsbedingungen in Stufe a) entsprechend den oben beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen eine Verbesserung der Ausbeute und Produktivität sowie  
5 eine Verbesserung der Reinheit des am Ausgang gewonnenen Wasserstoffs erzielen kann. So reinigt man vorzugsweise ein Gasgemisch, das über 70% Wasserstoff und als Verunreinigungen Stickstoff, Methan, CO und CO<sub>2</sub> enthält und das man durch eine aus Aktivkohle und zu über 90%  
10 mit Lithium ausgetauschtem Faujasit bestehende Adsorptionsmittelschüttung leitet, wobei das Gewichtsverhältnis von Aktivkohle zu Faujasit vorzugsweise zwischen 50/50 und 80/20 beträgt.

Man hält die Adsorptionszone vorzugsweise bei  
15 einer Temperatur zwischen 0 und 80°C.

Die Kapazität der Adsorptionsmittelschüttungen ist durch die maximale einsetzbare Größe begrenzt, entweder aufgrund der mechanischen Festigkeit der einzelnen Adsorptionsmittelteilchen oder aufgrund der maxi-  
20 malen Größe, die zum Versand der die Adsorptionsmittel enthaltenden Behälter in Frage kommt. Daher arbeitet man in der Technik derzeit mit 4 bis 10 parallel angeordneten Adsorptionsmittelschüttungen.

Zur Optimierung von PSA-Verfahren werden die  
25 Entspannungs- und Verdichtungsphasen der verschiedenen Adsorptionsmittelschüttungen synchronisiert: Besonders vorteilhaft ist die Einschaltung von Druckausgleichsstufen zwischen zwei Adsorptionsmittelschüttungen, wobei sich eine dieser beiden Schüttungen in der Ent-  
30 spannungsphase und die andere in der Wiederverdichtungsphase befindet.

Die Erfindung wird nun anhand der Ausführungsbeispiele 1 und 2 und der beigefügten Figuren erläutert.

35 Figur 1 zeigt schematisch eine Anlage zur Durchführung eines PSA-Verfahrens zur Herstellung von Wasserstoff mit 10 Adsorptionsmittelschüttungen 1 bis 10.

Figur 2 zeigt den Druckverlauf in einer Adsorptionszone im Lauf eines Behandlungszyklus zur Reinigung eines auf Wasserstoff basierenden Gasgemischs nach einem PSA-Verfahren.

Figur 3 zeigt die Variationen des Adsorptionsvermögens verschiedener Zeolithe als Funktion des Adsorptionsdrucks.

Figur 4 zeigt Variationen des Adsorptionsvermögens eines erfindungsgemäßen lithiumausgetauschten Zeolithen vom Typ X (LiX-Kurve) und eines herkömmlichen Zeolithen 5A (5A-Kurve) als Funktion des Adsorptionsdrucks.

In Figur 1 sind nur die Leitungen dargestellt, durch die zu einem gegebenen Zeitpunkt Wasserstoff zirkuliert. Genauer gesagt, befinden sich zum betrachteten Zeitpunkt die Schüttungen 1 bis 3 in der Herstellungsphase, die Schüttungen 4 bis 7 in der Entspannungsphase und die Schüttungen 8 bis 10 in der Wiederverdichtungsphase.

Die Schüttungen 1 bis 3 werden über die Leitungen 11, 12 bzw. 13 mit dem zu reinigenden Gasgemisch beschickt. Die Leitungen 11, 12 und 13 sind jeweils über ein und dieselbe Leitung 15, in die die Leitungen 11, 12 und 13 münden, mit einer Gasgemischquelle 14 verbunden. Am Ausgang der Adsorptionszonen 1 bis 3 wird der gereinigte Wasserstoff über die Leitungen 16, 17 und 18 gewonnen.

Die Leitungen 16 bis 18 münden alle drei in eine Leitung 19, die den aus den Leitungen 16, 17 und 18 kommenden gereinigten Wasserstoff über die Leitung 19 einer Lagerkammer 21 zuführen. Ein Teil des hergestellten Wasserstoffs wird aus der Leitung 19 über die Leitung 22 entnommen und der Adsorptionsmittelschüttung 10 zugeführt, welche sich dann am Ende der Wiederverdichtungsphase befindet. Dadurch erfolgt ein Druckausgleich zwischen den Adsorptionsmittelschüttungen 1 bis 3, die sich in der Herstellungsphase befinden, und der Adsorptionsmittel-

schüttung 10, welche sich am Ende des Behandlungszyklus befindet.

Gleichzeitig wird ein Druckausgleich der Adsorptionsmittelschüttungen 4 und 8 einerseits und 4 und 9 andererseits durchgeführt. Dazu werden die Eingänge der Adsorptionsmittelschüttungen 4, 8 und 9 hermetisch verschlossen. Die Adsorptionsmittelschüttungen 4 und 8 stehen über eine Leitung 23 miteinander in Verbindung. Die in die Entspannungsphase eintretende Adsorptionsmittelschüttung 4 befindet sich dann unter einem verhältnismäßig hohen Wasserstoffdruck, wohingegen sich die am Beginn der Wiederverdichtungsphase stehende Adsorptionsmittelschüttung 8 bei einem weit niedrigeren Druck befindet. Infolge des zwischen den Adsorptionsmittelschüttungen 4 und 8 bestehenden Druckunterschieds strömt Wasserstoff aus der Adsorptionsmittelschüttung 4 in die Adsorptionsmittelschüttung 8, was zu deren Wiederverdichtung und zur gleichzeitigen Entspannung der Adsorptionsmittelschüttung 4 beiträgt. Die Leitung 23 mündet genauer gesagt in die Leitungen 24 und 25, wobei die Leitung 24 mit der Adsorptionsmittelschüttung 8 und die Leitung 25 mit der Adsorptionsmittelschüttung 9 verbunden ist. Über die Leitungen 23 und 25 stehen somit auch die Adsorptionsmittelschüttungen 4 und 9 miteinander in Verbindung. Damit erfolgt gleichzeitig ein Druckausgleich zwischen den Adsorptionsmittelschüttungen 4 und 8 einerseits und 4 und 9 andererseits.

Analog dazu erfolgt ein Druckausgleich zwischen den Adsorptionsmittelschüttungen 5 und 7, welche über eine Leitung 26 miteinander in Verbindung stehen. Auch hier strömt der Wasserstoff in dem Maß, in dem der in der Adsorptionsmittelschüttung 5 herrschende Druck über dem in der Adsorptionsmittelschüttung 7 herrschenden Druck liegt, von der Adsorptionsmittelschüttung 5 zur Adsorptionsmittelschüttung 7. Somit erreicht man einen Druckausgleich. Da sich jedoch die Adsorptionsmittelschüttungen 5 und 7 im Zuge der Entspannung bzw. am Ende der Entspannungsphase befinden, ist es

trotzdem wünschenswert, die Drücke in diesen Adsorptionszonen nicht auszugleichen, sondern vielmehr den in der Adsorptionszone 7 herrschenden Druck gegenüber dem in der Adsorptionszone 5 herrschenden Druck herabzusetzen. Dazu läßt man den überschüssigen Wasserstoff aus der Adsorptionszone 7 über deren Eingang 27 entweichen.

Die Adsorptionsmittelschüttung 6 befindet sich ebenfalls in der Entspannungsphase. Die Absenkung des dort herrschenden Drucks erfolgt einfach durch Ableiten des Wasserstoffs über den Eingang 28 der Adsorptionszone 6. In dieser Entspannungsstufe findet die Desorption der an der Adsorptionsmittelschüttung adsorbierten Verunreinigungen statt.

#### 15 Beispiele

In den folgenden Beispielen werden zwei Gasgemische G1 und G2, deren Zusammensetzungen in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt sind, gereinigt.

20 In der Tabelle beziehen sich die Prozentangaben auf das Volumen.

TABELLE 1

	CH <sub>4</sub> (%)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%)
G1	3	3	22	2	70
G2	3	3	22	0	72

25 Hierfür wird eine Anlage, wie sie unter Bezugnahme auf Figur 1 beschrieben wurde, mit 10 Adsorptionsmittelschüttungen verwendet.

Der angewandte Behandlungszyklus ist in Figur 2 schematisch dargestellt. Genauer gesagt, ist in Figur 2 die zeitliche Entwicklung des Druckverlaufs in einer Adsorptionsmittelschüttung dargestellt.

30 In allen Fällen werden die Adsorptionsmittelschüttungen einerseits mit Aktivkohle und andererseits mit einem Zeolithen gefüllt.



Bei der eingesetzten Aktivkohle handelt es sich um eine des bei den verschiedenen Verfahren zur Abtrennung von Wasserstoff durch Druckwechseladsorption (PSA/H<sub>2</sub>) allgemein verwendeten Typs.

5 In den Vergleichsbeispielen 1, 3 und 4 handelt es sich bei dem Zeolithen um Zeolith 5A, der von der Firma Procatalyse unter der Bezeichnung 5APS vertrieben wird.

10 In Vergleichsbeispiel 2 handelt es sich bei dem Zeolithen um Zeolith 5A, der von der Firma Bayer unter der Bezeichnung Baylith K vertrieben wird.

In den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 3 handelt es sich bei dem verwendeten Zeolithen um einen zu 90% mit Lithium ausgetauschten Zeolith X.

15 Bei den Zeolithen Baylith K<sup>®</sup> (Bayer) und 5APS<sup>®</sup> (Procatalyse) handelt es sich um Zeolithe A, die als austauschbare Kationen Na<sup>+</sup>- und Ca<sup>2+</sup>-Ionen enthalten und Poren mit einer Größe von etwa 5 Å aufweisen.

20 Der Zeolith 5APS<sup>®</sup> liegt in Form von Extrudaten mit einem Durchmesser von 1,6 mm und 3,2 mm vor und ist außerdem gekennzeichnet durch:

- einen Glühverlust zwischen 1 und 1,5% bei 550°C;
- eine Schüttdichte zwischen 0,69 und 25 0,73 g/cm<sup>3</sup>;
- eine spezifische Wärme von 0,23 kcal·kg<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup>;
- eine Wasseradsorptionswärme von mehr als 1000 kcal/kg;
- eine statische Wasseradsorption zwischen 17,0 30 und 19 g Wasser pro 100 g Adsorptionsmittel bei einer relativen Feuchte von 10% und
- eine statische Wasseradsorption zwischen 20 und 22 g Wasser pro 100 g Adsorptionsmittel bei einer relativen Feuchte von 60%.

35 Der zu 90% mit Lithium ausgetauschte Zeolith X wird aus einem Faujasit 13X mit einem Si/Al-Verhältnis von 1,25 und einem Bindemittelgehalt von etwa 20% folgendermaßen hergestellt:

Durch eine Säule mit 1 kg des Faujasits wird eine 1.94 N Lithiumchloridlösung mit 60 mmol/l Natriumchlorid, die zuvor durch Zugabe von Lithiumhydroxid auf einen pH-Wert von 8 eingestellt wurde, perkoliert. Dabei wird die Säule bei einer Temperatur von 95°C gehalten.

Der erhaltene lithiumausgetauschte Zeolith ist durch die durch die in Figur 3 mit  $\square$  markierten Punkte gehende Isothermenkurve gekennzeichnet. Diese Isothermenkurve wurde durch volumetrische Analyse mit einem Gerät Sorptomatic MS 190 von Fisons bei 20°C nach 8 Stunden Aktivierung des Zeolithen bei 400°C unter Vakuum ermittelt.

Diese Kurve gibt genauer gesagt die Variationen des Stickstoffadsorptionsvermögens in  $\text{cm}^3$  pro Gramm als Funktion des Adsorptionsdrucks (in bar) wieder.

Vor dem Einbringen in die verschiedenen Adsorptionszonen werden die Zeolithe 8 Stunden bei 400°C unter Vakuum aktiviert.

Die Aktivkohle wird am Eingang der Adsorptionszone angeordnet, wohingegen der lithiumausgetauschte Zeolith vom Faujasittyp am Ausgang der Adsorptionszone so angeordnet wird, daß die beiden Adsorptionsmittel zwei getrennte übereinanderliegende Schichten bilden.

Die Temperatur der Adsorptionsmittelschüttungen wird bei 40°C gehalten.

Dann werden mehrere Versuche zur Prüfung der Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt; dabei verändert man die Adsorptionsdrücke (am Ende der Verdichtungsphase) und Desorptionsdrücke (am Ende der Entspannungsphase) und bestimmt die erhaltene Ausbeute und Produktivität.

Unter Produktivität  $P$  ist hier das Verhältnis von produziertem Wasserstoffvolumen, bestimmt unter Normalbedingungen, pro Stunde und pro  $\text{m}^3$  Adsorptionsmittel zu verstehen.

Die Ausbeute  $A$  des Verfahrens entspricht dem Verhältnis des Volumens des produzierten reinen Wasserstoffs, bestimmt unter Normalbedingungen, zum Volumen

des im zu reinigenden Abgas enthaltenen Wasserstoffs, ebenfalls bestimmt unter Normalbedingungen.

In den nachfolgenden Beispielen handelt es sich bei den in den Tabellen 2 und 3 aufgeführten Ausbeuten und Produktivitäten um Relativwerte.

Dabei wurde Vergleichsbeispiel 1 als Bezug gewählt, d.h. für dieses Beispiel wurden die relative Ausbeute und die relative Produktivität mit 100 angesetzt. In diesem Beispiel wird genauer gesagt die Reinigung des in Tabelle 1 beschriebenen Gemischs G1 in Gegenwart eines Adsorptionsmittels aus 70 Gew.-% Aktivkohle und 30 Gew.-% Zeolith 5APS bei einem Desorptionsdruck von  $2 \cdot 10^5$  Pa und einem Adsorptionsdruck von  $20 \cdot 10^5$  Pa erläutert.

Demzufolge entsprechen bei allen anderen Beispielen die relativen Ausbeuten  $A_r$  und die relativen Produktivitäten  $P_r$  den Gleichungen:

$$A_r = \frac{A \times 100}{A_{c1}} \quad \text{und} \quad P_r = \frac{P \times 100}{P_{c1}}$$

worin A und P wie oben definiert sind und  $A_{c1}$  und  $P_{c1}$  für die im Fall des Vergleichsbeispiels 1 bestimmte wahre Ausbeute bzw. Produktivität stehen.

Die für die Vergleichsbeispiele erhaltenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 2 in Abhängigkeit von den gewählten Drücken und den verwendeten Aktivkohle/Zeolith-Massenverhältnissen aufgeführt:

13.10.99

TABELLE 2

Vergl.- bsp.	Zeolith	Massenver- hältnis Aktivkoh- le/Zeolith	Zu reini- gendes Gasgemisch	Adsorp- tions- druck (bar)	Desorp- tions- druck (bar)	Rela- tive Aus- beute	Rela- tive Produk- tivität
1	5APS	70/30	M1	20	2	100	100
2	Baylith K	70/30	M1	20	2	96,1	98
3	5APS	75/25	M2	23	1,6	100	100
4	5APS	75/25	M2	33	1,6	100	100

Die unter Verwendung des lithiumausgetauschten Zeolithen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Ergebnisse sind für die folgenden drei Beispiele in Tabelle 3 zusammengestellt:

TABELLE 3

Bsp.	Massenverhält- nis Aktivkoh- le/Li-haltiger Zeolith	Zu reini- gendes Gas- gemisch	Adsorp- tions- druck (bar)	Desorp- tions- druck (bar)	Relative Ausbeute	Relative Produk- tivität
1	70/30	M1	20	2	103,5	113,4
2	75/25	M2	23	1,6	101,7	112,3
3	75/25	M2	33	1,6	101,6	111,3

Im Fall der Beispiele 1 bis 3 betrug die Reinheit des hergestellten Wasserstoffs 99,999%.

Aus diesen Ergebnissen geht klar hervor, daß die Kombination von Aktivkohle und lithiumausgetauschtem Zeolith X zu besseren Ausbeute- und Produktivitätswerten führt.

In der beigefügten Figur 3 sind die Isothermenkurven der Variation des Stickstoffadsorptionsvermögens für jeden der in den Beispielen 1 bis 3 und in den Vergleichsbeispielen 1 bis 4 untersuchten Zeolithe als Funktion des Adsorptionsdrucks dargestellt.

13.10.99  
12.20 - 11.00

In diesen Kurven ist die Menge M an adsorbier-  
tem Stickstoff (in  $\text{cm}^3$  pro Gramm) auf der Ordinate und  
der Adsorptionsdruck (in bar) auf der Abszisse auf-  
getragen. Die Punkte für den lithiumausgetauschten Zeo-  
lithen der Beispiele 1 bis 3 sind mit  $\square$  markiert,  
5 wohingegen die Punkte für den Zeolith A Baylith K<sup>®</sup>  
(Bayer) mit o und die Punkte für den Zeolith A 5APS<sup>®</sup>  
(Procatalyse) mit  $\Delta$  markiert sind.

Diese Kurven wurde durch volumetrische Analyse  
10 mit einem Gerät Sorptomatic MS 190 von Fisons nach 8  
Stunden Aktivierung des Zeolithen bei 400°C unter  
Vakuum ermittelt.

Aus den Kurven geht klar hervor, daß das  
Adsorptionsvermögen des lithiumhaltigen Zeolithen  
15 größer ist. Außerdem ist das Adsorptionsvermögen des  
Zeolithen Baylith K von Bayer größer als das des  
Zeolithen 5APS.

Im Lichte der oben erhaltenen Ergebnisse sind  
jedoch die bei den PSA-Verfahren zur Herstellung von  
20 Wasserstoff erhaltenen Ausbeute- und Produktivitäts-  
werte für den lithiumausgetauschten Zeolithen X am  
besten und für den Zeolithen A Baylith K von Bayer am  
schlechtesten.

Es zeigt sich somit, daß das Adsorptionsvermö-  
25 gen eines Zeolithen für Stickstoff, das bisher als  
wichtiges Kriterium für die Wahl des wirksamsten Zeo-  
lithen erachtet wurde, nicht in direkter Beziehung zu  
den letztlich bei PSA-Verfahren zur Herstellung von  
Wasserstoff erhaltenen Ausbeute- und Produktivitäts-  
30 werten steht.

In Figur 4 sind die Isothermenkurven der  
Variation des Adsorptionsvermögens für Kohlenmonoxid  
(CO) für einen erfindungsgemäßen, zu 87% mit Lithium  
ausgetauschten Zeolithen vom Faujasittyp (LiX-Kurve)  
35 und einen Zeolithen 5A (5A-Kurve) dargestellt.

In diesen Kurven ist die Menge M an adsorbier-  
tem Kohlenmonoxid (CO) (in  $\text{Ncm}^3/\text{g}$ ) auf der Ordinate und  
der Adsorptionsdruck (in bar) auf der Abszisse auf-  
getragen; die Messungen wurden bei 30°C vorgenommen.

13.10.99

Aus den Isothermenkurven geht klar hervor, daß das Adsorptionsvermögen des lithiumausgetauschten Zeolithen (LiX) für Kohlenmonoxid bei einem gegebenen Druck viel größer ist als das des herkömmlichen Zeolithen vom Typ 5A.

Außerdem stellt sich heraus, daß die CO-Respiration eines erfindungsgemäßen lithiumausgetauschten Zeolithen X deutlich größer als die eines herkömmlichen Zeolithen vom Typ 5A ist. Die Respiration eines Zeolithen ist definiert als die Differenz zwischen dem Adsorptionsvermögen dieses Zeolithen für ein reines Gas bei hohem Partialdruck oder Adsorptionsdruck und dem Adsorptionsvermögen des Zeolithen für das Gas bei niedrigem Druck oder Desorptionsdruck.

Demnach erhält man für einen Adsorptionsdruck von 23 bar, einen Desorptionsdruck von 1,6 bar und ein Gas mit einem CO-Gehalt von etwa 3% einen mittleren CO-Partialdruck in der Adsorptionsphase (über Zeolith) von etwa 0,69 bar, und in der Desorptionsphase wurde ein Druck von etwa 0,24 bar ermittelt.

Für einen herkömmlichen Zeolithen vom Typ 5A beträgt die adsorbierte CO-Menge demnach in der Adsorptionsphase etwa 18,3 Ncm<sup>3</sup>/g und in der Desorptionsphase etwa 11,1 Ncm<sup>3</sup>/g, was einer Respiration von etwa 7,2 Ncm<sup>3</sup>/g entspricht.

Analog dazu beträgt für einen erfindungsgemäßen lithiumausgetauschten Zeolithen X die adsorbierte CO-Menge demnach in der Adsorptionsphase etwa 35,9 Ncm<sup>3</sup>/g und in der Desorptionsphase etwa 25,2 Ncm<sup>3</sup>/g, was einer Respiration von etwa 10,7 Ncm<sup>3</sup>/g entspricht.

Daraus ist unmittelbar ersichtlich, daß man durch Verwendung eines lithiumausgetauschten Zeolithen anstelle eines herkömmlichen Zeolithen vom Typ 5A überraschenderweise eine um etwa 48% verbesserte Respiration von Kohlenmonoxid (CO) erzielen kann.

Somit wird die technische und kommerzielle Bedeutung des erfindungsgemäßen Verfahrens überzeugend demonstriert.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von in einem mit Kohlenmonoxid verunreinigten und mindestens eine weitere Verunreinigung aus der Gruppe bestehend aus Kohlendioxid und linearen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten  $C_1$ - $C_8$ -Kohlenwasserstoffen enthaltenden Gasgemisch enthaltenem Wasserstoff, bei dem man das zu reinigende Gasgemisch in einer Adsorptionszone mit mindestens:
  - einem ersten, für mindestens Kohlendioxid und  $C_1$ - $C_8$ -Kohlenwasserstoffe selektiven Adsorptionsmittel und
  - einem zweiten Adsorptionsmittel, bei dem es sich um einen zu mindestens 80% mit Lithium ausgetauschten Zeolithen vom Faujasittyp mit einem Si/Al-Verhältnis unter 1,5 handelt, in Berührung bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zu reinigende Gasgemisch mehr als 45% und vorzugsweise mehr als 70% Wasserstoffgas enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch außerdem auch noch Stickstoff als Verunreinigung enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Gasgemisch um ein Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und Stickstoff enthaltendes Gemisch handelt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Adsorptionszone unter einem Druck zwischen  $5 \cdot 10^5$  und  $70 \cdot 10^5$  Pa, vorzugsweise zwischen  $15 \cdot 10^5$  und  $30 \cdot 10^5$  Pa, hält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu reinigende Gasgemisch zunächst mit dem ersten, für Kohlendioxid und  $C_1$ - $C_8$ -Kohlenwasserstoffe selektiven Adsorptionsmittel und dann in einem zweiten Schritt mit dem zweiten, Lithium enthaltenden Adsorptionsmittel vom Faujasittyp in Berührung bringt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als erstes, für Kohlendioxid und  $C_1-C_8$ -Kohlenwasserstoffe selektives Adsorptionsmittel eine Aktivkohle, eine Vorfilterkohle, ein Silicagel oder ein Gemisch davon, vorzugsweise eine Aktivkohle, einsetzt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als zweites Adsorptionsmittel einen zu mindestens 90% mit Lithium ausgetauschten Zeolithen vom Faujasittyp einsetzt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als zweites Adsorptionsmittel einen Zeolithen vom Faujasittyp mit einem Si/Al-Verhältnis zwischen 1 und 1,2 und vorzugsweise von 1 einsetzt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den Stickstoff zumindest teilweise an mindestens einer zwischen den Schüttungen des ersten und des zweiten Adsorptionsmittels angeordneten Schüttung eines dritten Adsorptionsmittels adsorbiert.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als drittes Adsorptionsmittel einen Zeolithen, vorzugsweise einen Zeolithen vom Typ 5A, einsetzt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis des ersten, mindestens für Kohlendioxid und  $C_1-C_8$ -Kohlenwasserstoffe selektiven Adsorptionsmittels zum zweiten Adsorptionsmittel vom Faujasittyp zwischen 10/90 und 85/15, vorzugsweise zwischen 50/50 und 80/20, liegt.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man dabei einen Behandlungszyklus durchführt, bei dem man:
  - a) ein auf Wasserstoff basierendes, zumindest mit Kohlenmonoxid verunreinigtes und mindestens eine weitere Verunreinigung aus der Gruppe bestehend aus



13.10.99

Kohlendioxid und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffen enthaltendes Gasgemisch durch eine Adsorptionszone mit mindestens:

- einer ersten Adsorptionsmittelschüttung aus einem ersten, mindestens für Kohlendioxid und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe selektiven Adsorptionsmittel und
  - einer zweiten Adsorptionsmittelschüttung aus einem zweiten Adsorptionsmittel, bei dem es sich um einen zu mindestens 80% mit Lithium ausgetauschten Zeolithen vom Faujasittyp mit einem Si/Al-Verhältnis unter 1,5 handelt,
- führt;

b) das Kohlenmonoxid und die andere(n), an dem zumindest ersten und zweiten Adsorptionsmittel adsorbierte(n) Verunreinigung(en) desorbiert, indem man in der Adsorptionszone einen Druckgradienten einstellt und den Druck fortschreitend verringert und so das Kohlenmonoxid und die andere(n) Verunreinigung(en) über den Eingang der Adsorptionszone zurückgewinnt und

c) den Druck in der Adsorptionszone durch Einleiten eines Stroms von reinem Wasserstoff über den Ausgang der Adsorptionszone wieder erhöht.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe a) die Adsorptionszone unter einem Druck zwischen  $5 \cdot 10^5$  und  $70 \cdot 10^5$  Pa, vorzugsweise zwischen  $15 \cdot 10^5$  und  $30 \cdot 10^5$  Pa, und bei einer Temperatur zwischen 0 und 80°C hält.

13.10.99

0840708

1/4

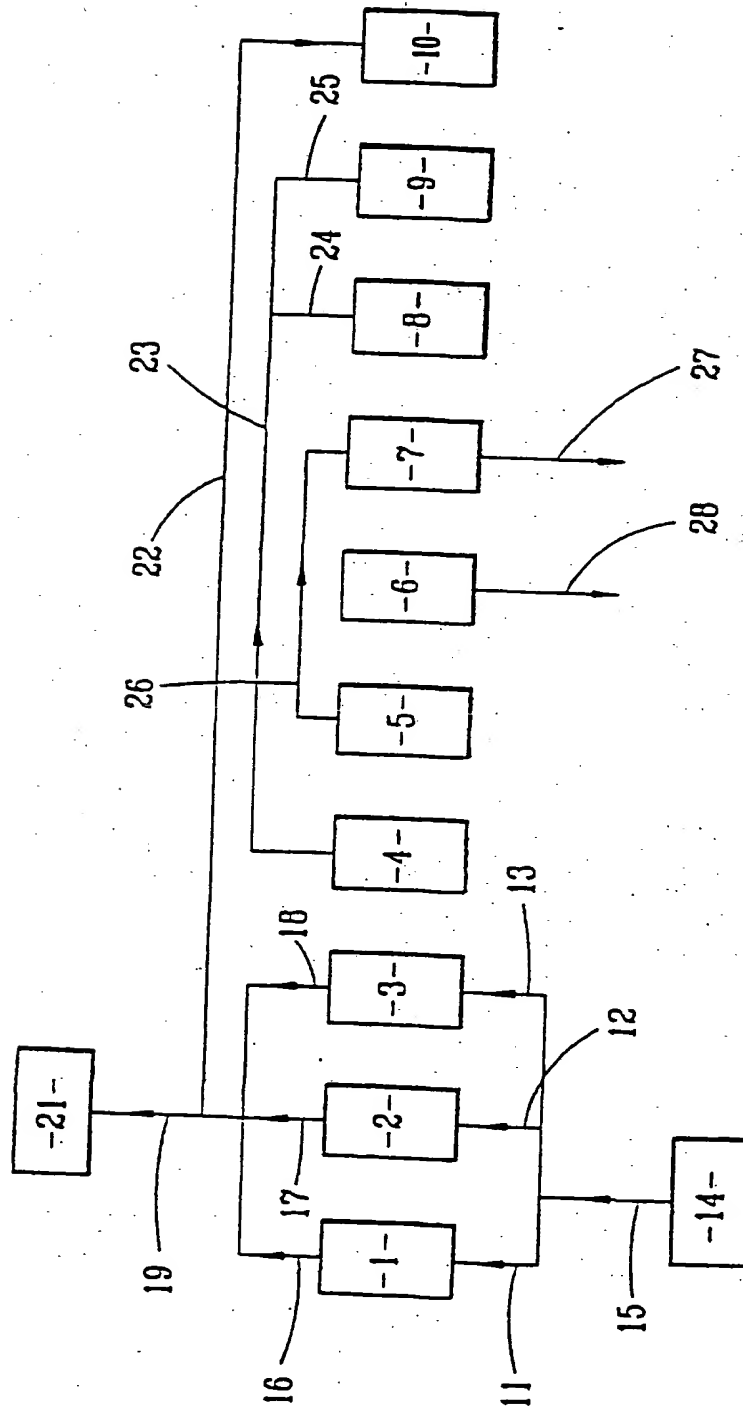


FIG.1

13.10.99

2/4

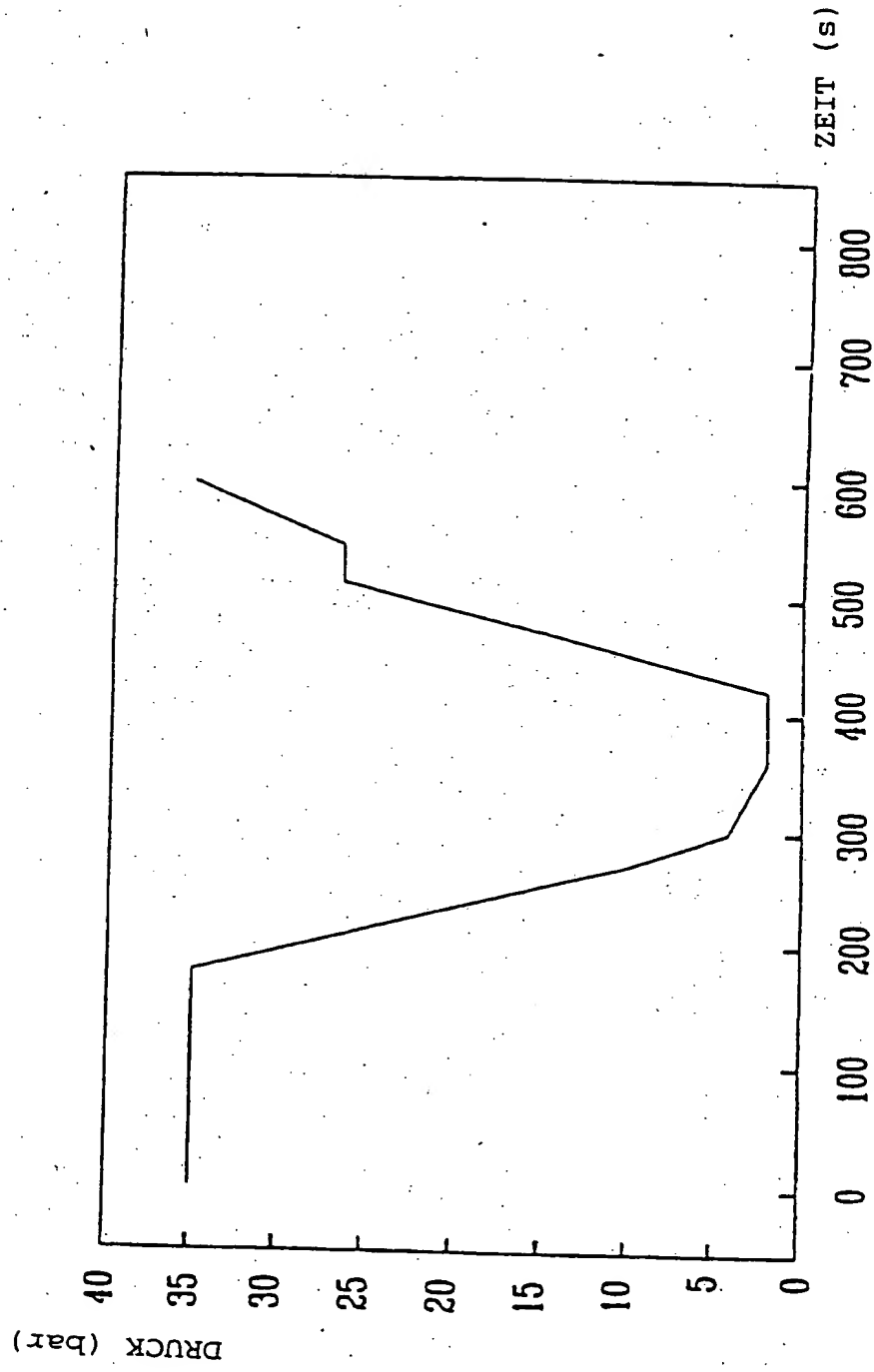


FIG.2

13.10.99

3/4

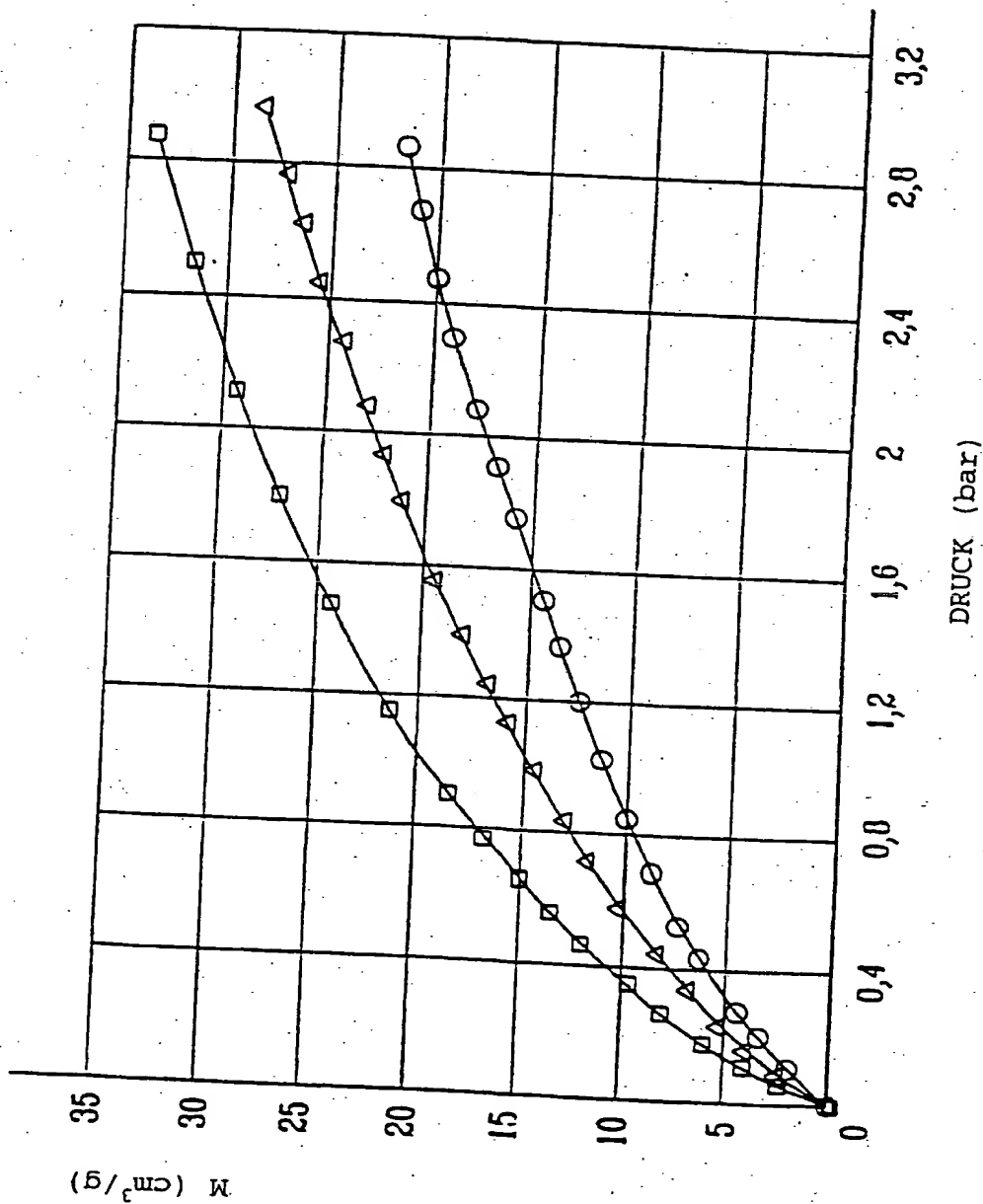


FIG.3

13.10.99

4/4

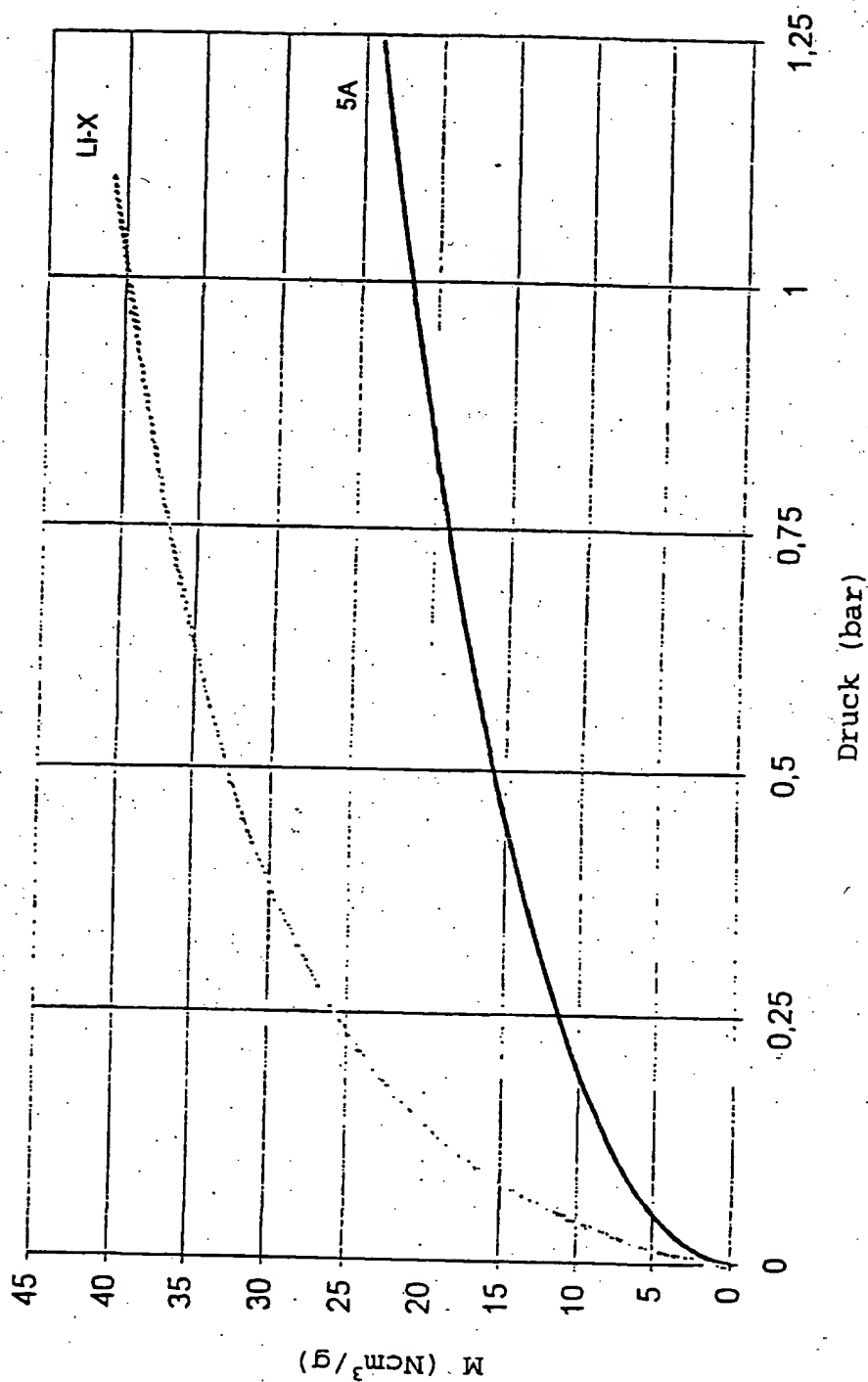


FIG.4

